

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 10, 2002

Application Number: JP 2002-297410

Applicant(s): CANON KABUSHIKI KAISHA

Dated this 28th day of October 2003

Commissioner,
Japan Patent Office

Yasuo IMAI (Seal)

Certificate Issuance No. 2003-3088825

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日
Date of Application:

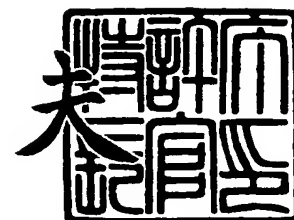
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 7 4 1 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 7 4 1 0]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4759049

【提出日】 平成14年10月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/00
G03G 13/01
G03G 15/08

【発明の名称】 トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

【請求項の数】 16

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社
内
【氏名】 石井 篤史

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社
内
【氏名】 松永 聡

【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100085006
【弁理士】
【氏名又は名称】 世良 和信

【選任した代理人】
【識別番号】 100100549
【弁理士】
【氏名又は名称】 川口 嘉之
【連絡先】 0 3 - 3 6 6 9 - 6 5 7 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100106622

【弁理士】

【氏名又は名称】 和久田 純一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066073

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

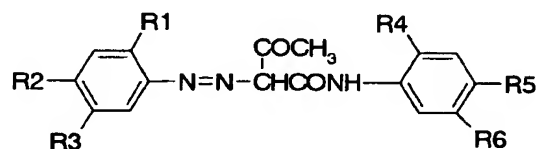
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂、ワックス及び下記一般式（1）で示されるモノアゾ系黄色顔料を少なくとも含有する静電荷像現像用のイエロートナーにおいて、

トナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径が 100 nm を超え、また粒子径が 300 nm 以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で 0.1 乃至 20 体積％であり、

温度 120℃における変形量が 65％乃至 85％であることを特徴とするトナー。

【化 1】

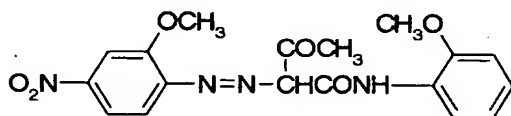


(1)

(式中、R1、R2及びR3は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基、メトキシ基及びアニリノスルフォニル基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示し、R4、R5及びR6は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基及びメトキシ基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示す。)

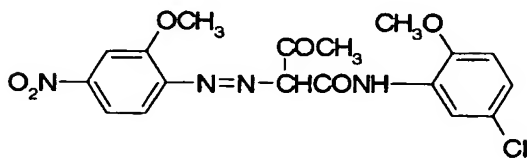
【請求項 2】 下記構造式（2）又は下記構造式（3）で示されるモノアゾ系黄色顔料のいずれかを含有することを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【化 2】



(2)

【化 3】



(3)

【請求項 3】 前記結着樹脂としてポリエステルを全樹脂成分基準で 10 質量%以上含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 前記結着樹脂としてポリエステルを全樹脂成分基準で 50 質量%乃至 95 質量%含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 5】 前記結着樹脂としてポリエステルを全樹脂成分基準で 70 質量%乃至 90 質量%含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 6】 粒子径が 300 nm 以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で 0.2～15 体積%であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 7】 粒子径が 300 nm 以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で 1～10 体積%であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 8】 温度 120℃における変形量が 70%乃至 80%であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 9】 テトラヒドロフラン不溶分を全樹脂成分基準で 2 乃至 35 質量%含有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 10】 テトラヒドロフラン不溶分を全樹脂成分基準で 5 乃至 25 質量%含有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 11】 テトラヒドロフラン不溶分を全樹脂成分基準で 10 乃至 20 質量%含有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 12】 テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 5000 乃至 12000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が 30 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 13】 テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 6000 乃至 11000

0 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.5 乃至 10 であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 14】 テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 7000 乃至 10000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 2 乃至 5 であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 15】 像担持体に第一の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第一のトナーで第一の静電荷像を現像して第一のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第一のトナー画像を転写材に転写し、

像担持体に第二の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー以外の第二のトナーで第二の静電荷像を現像して第二のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第二のトナー画像を転写材に転写し、

像担持体に第三の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー及び前記第二のトナー以外の第三のトナーで第三の静電荷像を現像して第三のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第三のトナー画像を転写材に転写し、

像担持体に第四の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー、前記第二のトナー及び前記第三のトナー以外の第四のトナーで第四の静電荷像を現像して第四のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第四のトナー画像を転写材に転写し、

転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及び

ブラックトナー画像を加熱定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成する画像形成方法において、

前記イエロートナーには、請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】 静電荷像を担持するための像担持体と、この像担持体にトナーを供給して像担持体が担持する静電荷像を現像する現像手段とを一体的に有し、かつ前記像担持体に静電荷像を形成し、この静電荷像を前記現像手段によって現像する画像形成装置の本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、

前記トナーは、請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法において形成される静電荷像の現像に用いるトナー及び該トナーを使用するフルカラー画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

フルカラー複写機においては、四つの像担持体と無端形状の中間転写体を有し、各像担持体上にそれぞれ静電荷像を形成し、形成された静電荷像をシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを用い、減色混合作用を利用して各色のトナーを重ね合わせることで現像し、現像により形成された各色のトナー画像を OHP シートや普通紙等の転写材上に最終的に重ね合わせて転写し、転写材上に重ね合わせたトナー画像を転写材に定着させることで所望のカラー画像を形成している。

【0003】

このためカラートナーでは、混色した際に上部のトナー層が下部のトナー層の色を妨げない透明性を有することが必要である。さらに、トナーの透明性が悪い場合には、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）用のシートに画像を形成し

この画像をOHPで投影したときの投影画像の色度が変化し、目的の色彩を得られなくなる。特に黄色については、その色相角の変化に対する人間の感度が高く、透過光の色度変化が感じられやすい。

【0004】

トナーの透明性が良好であるためには、トナー中での顔料の平均粒子径が小さいことが必要である。また透明性に優れた定着画像を得るためには、トナーを加熱加圧定着した際にトナー粒子が容易に変形し、画像表面が平滑となることが必要である。

【0005】

顔料の平均粒子径が大きい場合、得られるカラー画像の光透過性が悪いため、紙上における色度とOHP投影画像の色度とが相違し、目的の色彩を得ることが困難である。この考えに基づいて、従来には、例えばトナー中での顔料の分散粒子径を制御することでOHP画像の透明性を向上させる方法が提案されている（例えば、特許文献1や特許文献2を参照。）。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-133415公報

【特許文献2】

特開2001-228653公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者等の検討では、トナー中での顔料の平均粒子径がある範囲よりも小さい場合には、トナーの着色力が低下するため色再現範囲が狭くなり、さらに、耐光性の悪化等の問題が生じた。また、これらのトナーでは、加熱加圧定着した際の変形量が小さい樹脂を使用するため、定着画像表面に凹凸が生じやすく、透過光が定着画像表面において散乱するため、結果的にOHP画像の透明性が低下するという問題があった。

【0008】

本発明の目的は、従来の上記技術における問題点を解決し、OHPでの透明性

が良好であり、着色力及び耐光性が良好であり、かつ色再現範囲が広いイエロートナー、このイエロートナーを用いる画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することにある。

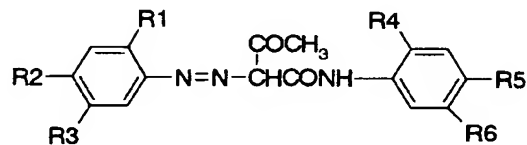
【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、結着樹脂、ワックス及び下記一般式(1)で示されるモノアゾ系黄色顔料を少なくとも含有する静電荷像現像用のイエロートナーにおいて、トナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径が100nmを超え、また粒子径が300nm以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で0.1乃至20体積%であり、温度120℃における変形量が65%乃至85%であるトナーに関する。

【0010】

【化4】



(1)

(式中、R1、R2及びR3は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基、メトキシ基及びアニリノスルフォニル基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示し、R4、R5及びR6は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基及びメトキシ基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示す。)

【0011】

さらに本発明は、像担持体に第一の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第一のトナーで第一の静電荷像を現像して第一のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第一のトナー画像を転写材に転写し、像担持体に第二の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー以外の第二のトナーで第二の静電荷像を現像して第二のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第二のトナー画像を転写材

に転写し、像担持体に第三の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー及び前記第二のトナー以外の第三のトナーで第三の静電荷像を現像して第三のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第三のトナー画像を転写材に転写し、像担持体に第四の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー、前記第二のトナー及び前記第三のトナー以外の第四のトナーで第四の静電荷像を現像して第四のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第四のトナー画像を転写材に転写し、転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及びブラックトナー画像を加熱定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成する画像形成方法において、イエロートナーには、前述した本発明のトナーを用いる画像形成方法に関する。

【0 0 1 2】

さらに本発明は、静電荷像を担持するための像担持体と、この像担持体にトナーを供給して像担持体が担持する静電荷像を現像する現像手段とを一体的に有し、かつ像担持体に静電荷像を形成し、この静電荷像を現像手段によって現像する画像形成装置の本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、トナーには、前述した本発明のトナーを用いるプロセスカートリッジに関する。

【0 0 1 3】

【発明の実施の形態】

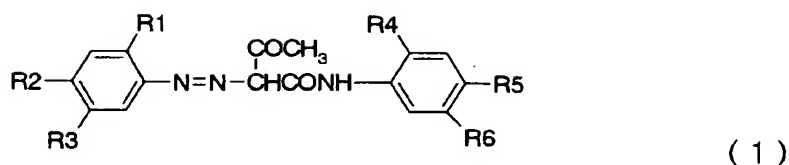
本発明者のトナーは、ある範囲内の分散粒径を有する特定のモノアゾ系黄色顔料を含有し、また加熱時の変形量が最適化されたトナーであり、転写材の種類によらず二次色の混色性に優れ、色再現範囲が広く、非オフセット温度領域が広いものとなり、かつ、OHP透明性の優れた定着画像が得られるトナーである。

【0 0 1 4】

本発明のトナーは、下記一般式（１）で示されるモノアゾ系黄色顔料を含有するものであるが、好ましくは下記構造式（２）及び下記構造式（３）で示されるモノアゾ系黄色顔料のいずれかを含有するものである。

【0015】

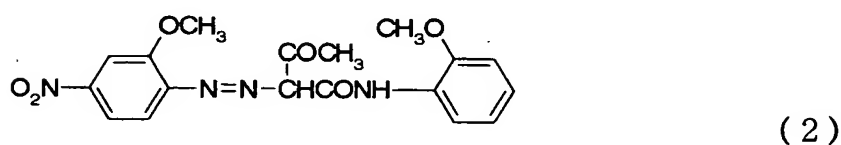
【化5】



(式中、R1、R2及びR3は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基、メトキシ基及びアニリノスルフォニル基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示し、R4、R5及びR6は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基及びメトキシ基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示す。)

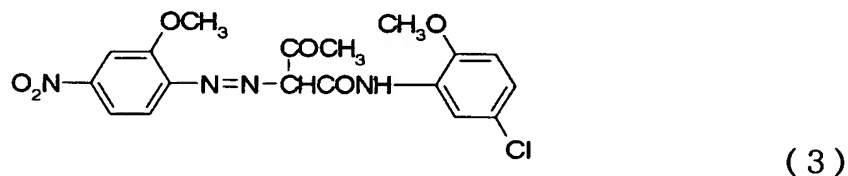
【0016】

【化6】



【0017】

【化7】



【0018】

本発明のトナーにおいて、トナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径が100nmを超え、また粒子径が300nm以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で0.1乃至20体積%であればよいが、好ましくはモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径が100nmを超え、また粒子径が300nm以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で0.2乃至15体積%である場合であり、さらに好ましくはモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径が100nmを超え、また粒子径が300nm以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で1乃至10体積%である場合である。

【0019】

もし、モノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径が100nm以下である場合には、トナーの耐光性が低く、また着色力も弱くなることがあり好ましくない。粒子径が300nm以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で0.1体積%未満である場合には、トナーの耐光性が弱くなることがあり好ましくない。粒子径が300nm以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で20体積%超となる場合には、トナーの透明性が低下することがあり好ましくない。モノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径や上記体積%は、適当な条件によるモノアゾ系黄色顔料の分散等の作業によって調整することが可能である。

【0020】

本発明のトナーは、温度120℃において65%乃至85%の変形量を示すものであるが、好ましくは70%乃至80%の変形量を示す場合である。もし、変形量が65%未満である場合には、加熱加圧定着時にトナー粒子の形状が残るため定着画像表面に凹凸が生じ、透明性が低下する場合があります好ましくない。変形量が85%超となる場合には、耐高温オフセット性が低く、定着画像表面が平滑とならない場合があります、この場合にも定着画像の透明性が低下し、好ましくない。トナーの上記変形量は、例えば使用する結着樹脂やワックスの種類や使用量によって調整することが可能である。

【0021】

本発明のトナーは、結着樹脂としてポリエステルを全樹脂成分基準で10質量%以上含有することが好ましいが、より好ましくは50乃至95質量%含有するものであり、さらに好ましくは70乃至90質量%含有するものである。もし、ポリエステルが10質量%未満である場合には、トナー変形量の制御が困難になることがあり好ましくない。

【0022】

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン（THF）不溶分を全樹脂成分基準で2乃至35質量%含有することが好ましく、より好ましくは5乃至25質量%含むものであり、さらに好ましくは10%乃至20質量%含むものである。もし、トナーに含有されるTHF不溶分が2質量%未満となる場合には高温オフセット

性に問題が生じ、定着画像表面が平滑とならない場合があり好ましくない。また 35 質量%超となる場合には定着画像表面の凹凸が大きく、透明性が阻害されることがあり好ましくない。上記 THF 不溶分は、例えば使用する結着樹脂の種類や使用量によって調整することが可能である。

【0023】

本発明のトナーは、トナーに含有される THF 可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 5000 乃至 12000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 30 以上となることが好ましく、より好ましくは分子量 6000 乃至 11000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.5 乃至 10 となる場合であり、さらに好ましくは分子量 7000 乃至 10000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 2 乃至 5 である場合である。

【0024】

もし、分子量 5000 乃至 15000 の領域にメインピークを有さない場合や、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 100 超となるいずれの場合においてもトナーの変形量を制御することが困難となり好ましくない。上記 THF 可溶分の分子量は、例えば使用する結着樹脂の種類や使用量によって調整することが可能である。

【0025】

本発明のトナーに含有される結着樹脂は、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂又はハイブリッド樹脂のいずれでも良く、またこれらを組み合わせて使用しても良い。ハイブリッド樹脂とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと、(メタ) アクリル酸エステル of 如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニット、或いは、(メタ) アクリル酸 of 如きカルボン酸基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとが、エステル交換反応、或いは縮合重合反応によって形成するものである。

【0026】

本発明のトナーにおいて、ポリエステル樹脂成分或いはハイブリッド樹脂成分のポリエステルユニットには、アルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等を原料モノマーとして使用できる。

【0027】

具体的には、二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如きビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAが挙げられる。

【0028】

三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0029】

酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン

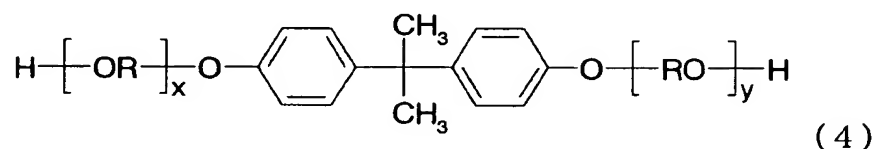
酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～12のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0030】

それらの中でも、特に、下記一般式（4）で表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂やポリエステルユニットが、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0031】

【化8】



（式中、Rはエチレン又はプロピレン基を表し、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。）

【0032】

本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂はポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂を含んでも良いが、このハイブリッド樹脂の存在は ^{13}C -NMR測定により確認することができる。ハイブリッド樹脂の存在は、 ^{13}C -NMRチャートにおいて、ポリエステルユニット及びビニル系重合体ユニットのいずれのユニットにも帰属しない新たなピークの出現により確認することができる。以下にビニル系重合体としてスチレンとアクリル酸エステルを用いた場合の測定結果の一例を表1に示す。

【0033】

【表 1】

表 1

	新たに検出された シグナル	脂肪族ジカルボン酸の カルボキシル基のシグナル		アクリル酸エステル のカルボキシル基のシグナル
	約168ppm	約172ppm	約174ppm	約176ppm
ポリエステル	—	○	○	—
ビニル系重合体	—	—	—	○
ハイブリッド樹脂	○	○	○	○

【0034】

本発明のトナーにおいて、ビニル系樹脂或いはハイブリッド樹脂成分のビニル系重合体ユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレンの誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如き不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチル

エーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

【0035】

さらに、ビニル系樹脂成分のモノマーとしては、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物、該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0036】

さらに、ビニル系樹脂成分のモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0037】

本発明のトナーにおいて、ビニル系樹脂或いはハイブリッド樹脂成分のビニル

系重合体ユニットには、ビニル基を二個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0038】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0039】

本発明では、ビニル系樹脂やビニル系重合体ユニットの分子量分布を調整するために、分子量調整剤を用いることが好ましい。分子量調整剤としては、一般的にRSH(R:アルキル基)で表されるメルカプタン類、例えばt-ドデシルメルカプタン等、或いは、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、 α

ーメチルスチレンオリゴマー類が挙げられる。

【0040】

本発明においてビニル系樹脂やビニル系重合体ユニットを製造する場合に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ(t-ブチル)パーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(n-プロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ(t-ブチル)パーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、

t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(t-ブチル)パーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ(t-ブチル)パーオキシアゼレートが挙げられる。

【0041】

本発明のトナーがハイブリッド樹脂を含む場合、ハイブリッド樹脂中のビニル系重合体成分及びポリエステル樹脂成分の少なくともいずれか一方に、両樹脂の成分と相互に反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系重合体と反応し得るものとしては、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。ビニル系重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0042】

本発明のトナーにおいて、ハイブリッド樹脂は、以下の(1)～(6)に示す方法で製造することができる。

【0043】

(1) ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂をそれぞれ製造後にブレンドする方法である。ブレンドは、上記樹脂を有機溶剤(例えば、キシレン)に溶解・膨潤させ、その後に有機溶剤を留去することによって行われる。ハイブリッド樹脂は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤にこれらを溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱し、エステル交換反応を行うことによって合成される。

【0044】

(2) ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂は、ビニル系重合体ユニット(必要に応じてビニル系モノマーも添加できる)とポリエステル系のモノマー(アルコール、カルボン酸)及びポリエステルの少なくともいずれか一方との反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0045】

(3) ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系のモノマー及びビニル系重合体ユニットの少なくともいずれか一方との反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0046】

(4) ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下に、ビニル系のモノマー及びポリエステル系のモノマー（アルコール、カルボン酸）の少なくともいずれか一方を添加することによりハイブリッド樹脂が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0047】

(5) ハイブリッド樹脂を製造後、このハイブリッド樹脂の存在下にビニル系のモノマー及びポリエステル系のモノマー（アルコール、カルボン酸）の少なくともいずれか一方を添加して、付加重合及び縮重合反応のいずれか適当な反応を行うことにより、ビニル系重合体及びポリエステルの少なくともいずれか一方を含有するハイブリッド樹脂が製造される。この場合、ハイブリッド樹脂は、上記（2）乃至（4）の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0048】

(6) ビニル系のモノマー及びポリエステル系のモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して、付加重合及び縮重合反応を連続して行うことにより、ビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0049】

上記（1）乃至（6）の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットには、複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0050】

本発明は、帯電制御剤として有機金属化合物を用いることができる。本発明に使用する有機金属化合物としては、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることが好ましく、その金属としては、二価以上の金属原子が好ましい。二価の金属として Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} が挙げられる。二価の金属としては、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} が好ましい。三価以上の金属としては Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} が挙げられる。これらの金属の中で好ましいのは Al^{3+} 、 Cr^{3+} であり、特に好ましいのは Al^{3+} である。

【0051】

本発明においては、有機金属化合物として、ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物が特に好ましい。

【0052】

芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物は、例えば、オキシカルボン酸及びアルコキシカルボン酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、二価以上の金属原子を溶解している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、水溶液のpHを調整し、室温まで冷却した後、ろ過水洗することにより得られる。ただし、上記芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を得る方法は、上記の合成方法だけに限定されるものではない。

【0053】

本発明のトナーにおいて、上記有機金属化合物はトナーの結着樹脂基準で5質量部以下添加することがきるが、好ましくは0.1乃至1質量部添加する場合であり、さらに好ましくは0.2乃至0.8質量部添加する場合である。もし、上記有機金属化合物の添加量が5質量部超となると、トナーの変形量を制御することが困難となる場合があり好ましくない。

【0054】

本発明のトナーは、前記一般式(1)で表されるモノアゾ系イエロー顔料を含

有するが、他のイエロー顔料やイエロー染料をさらに含有していてもよい。他のイエロー顔料としては、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、17、62、83、93、94、95、109、110、120、128、129、147、151、154、155、166、167、180、185、191、199 が挙げられる。

【0055】

また、本発明のトナーには、必要に応じて他の色の顔料や染料を配合してもよい。また、後述する本発明の画像形成方法では、本発明のトナーと他の色のトナーを組み合わせる用いることができ、このときに使用されるイエロー以外の顔料や染料については特に限定されない。このような他の色の着色剤を以下に示す。

【0056】

例えばマゼンタ着色剤としては、顔料を単独で使用しても良く、また顔料と染料を併用しても良い。マゼンタ顔料としては、C. I. ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、238、C. I. ピグメントバイオレット 19、C. I. バットレッド 1、2、10、13、15、23、29、35 等が挙げられる。また、マゼンタ染料としては、C. I. ソルベントレッド 1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C. I. ディスパースレッド 9、C. I. ソルベントバイオレット 8、13、14、21、27、C. I. ディスパースバイオレット 1 の如き油溶染料；C. I. ベーシックレッド 1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C. I. ベーシックバイオレット 1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28 の如き塩基性染料が挙げられる。

【0057】

シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー 2、3、15、16、17；C. I. アシッドブルー 6；C. I. アシッドブルー 45 又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1～5 個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0058】

本発明に用いられる黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、上記に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたもの等が利用できる。

【0059】

着色剤の含有量は、結着樹脂 100 質量部に対して 1 乃至 15 質量部であることが好ましく、3 乃至 12 質量部であることがより好ましく、4 乃至 10 質量部であることがさらに好ましい。着色剤の含有量が 15 質量部より多い場合には、透明性が低下し、加えて人間の肌色に代表されるような中間色の再現性も低下し易くなり、さらにはトナーの帯電性の安定性が低下し、目的とする帯電量が得られにくくなる。また、着色剤の含有量が 1 質量部より少ない場合には、着色力が低下し、高い画像濃度の高品位画像が得られ難い。

【0060】

本発明のトナーはワックスを含有する。ワックスとしては次のものが挙げられる。

【0061】

前記ワックスとしては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの等が挙げられる。

【0062】

さらに、前記ワックスとしては、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の

如き飽和直鎖脂肪酸；ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N，N'－ジオレイルアジピン酸アミド、N，N'－ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド；m－キシレンビスステアリン酸アミド、N，N'－ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニルモノマーをグラフト化させたグラフトワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物等が挙げられる。

【0063】

特に好ましく用いられるワックスとしては、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスである。

【0064】

本発明のトナーは、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時のDSC曲線において、温度65乃至120℃の範囲に少なくとも一個の吸熱ピークもしくはショルダーを有するものが好ましい。もし、温度65乃至120℃の範囲に吸熱ピークもしくはショルダーを有さない場合には、トナーの変形量を制御することが困難となり好ましくない。上記吸熱ピークもしくはショルダーの出現温度は、例えば使用する結着樹脂やワックスの種類及びこれらの使用量により調整することが可能である。

【0065】

ワックスはトナーの質量を基準として0.1～6質量%含有させることが良い。ワックスの量が0.1質量%未満の場合は、特に定着オイルの塗布量を減らした場合もしくは全く使用しない場合の離型効果が得られないことがあり、6質量%よりも多い場合は、トナーの透明性が悪くなり、彩度を損なうことがある。

【0066】

また、上記DSCにより測定される昇温時のDSC曲線における最大吸熱ピークが55℃未満のワックスを用いた場合、上記最大吸熱ピーク温度が本発明に用いられる結着樹脂のガラス転移温度よりも低くなり、高温環境に放置した際にトナー表面にワックスが溶け出し、耐ブロッキング性能が大幅に悪くなることがある。一方、ワックスの上記最大吸熱ピークが80℃より大きい場合、トナー定着熔融時にワックスが迅速に熔融しないため、トナー表面に移行できず、離型性が悪くなり、高温オフセットが発生し易くなることがある。

【0067】

本発明のトナーには、流動性向上剤が外添されていることが、画質向上のために好ましい。流動性向上剤とは、トナーに外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。

【0068】

流動性向上剤としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末の如きシリカ微粉末、それらシリカ微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルの如き処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末が挙げられる。

【0069】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着により比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。流動性向上剤は、トナー粒子100質量部に対して0.01～8質量部添加することが好ましく、0.1～4質量部添加することがより好ましい。

【0070】

流動性向上剤の外添は、さらに、例えばヘンシェルミキサーの如き混合機により流動性向上剤とトナー粒子とを十分混合することによって行われる。このような混合作業により、トナー粒子表面に流動性向上剤を有するトナーを得ることができる。

【0071】

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。磁性キャリアとしては、例えば鉄又は表面酸化処理鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライトや、これらの磁性粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアや、これらの磁性粒子を樹脂粒子中に分散した磁性粒子分散型樹脂キャリア等が使用できる。

【0072】

上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、現像スリーブに交流バイアスを印加する現像法において特に好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着せしめる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体で混合し付着せしめる方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0073】

磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料としては、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或いは複数で用いられる。

【0074】

上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒子に対し0.1～30重量%（好ましくは0.5～20重量%）が好ましい。これらキャリアの平均粒径は10～100 μ mであることが好ましく、20～70 μ mであることがより好ましい。

【0075】

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は、現像剤中のトナー濃度が2重量%～15重量%であることが、

通常良好な結果を得る上で好ましく、4重量%～13重量%であることがより好ましい。

【0076】

本発明の画像形成方法は、前述した本発明のトナーを用いてカラー画像を形成することができる画像形成方法である。本発明の画像形成方法は、本技術分野における公知の装置や手段、及びイエロー以外の公知のトナーを用いて実現することが可能である。以下、本発明の画像形成方法の一例を、図1を参照しながら説明する。

【0077】

図1は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図1の画像形成装置は、フルカラー複写機又はフルカラープリンタとして使用される。フルカラー複写機は、図1に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部、下部にデジタルカラー画像プリンタ部を通常有する。

【0078】

図1の画像形成装置は、画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路（図示せず）を経てビデオ処理ユニット（図示せず）にて処理され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【0079】

図1の画像形成装置は、画像プリンタ部において、像担持体である感光ドラム1は、例えば有機光導電体を有する感光層を有し、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、コロナ帯電器2、レーザ露光光学系、電位センサ12、色の異なる四個の現像器4Y、4C、4M、4B、ドラム上光量検知手段13、転写装置及びクリーニング器6が配置されている。

【0080】

前記レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部（

図示せず) にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光は、ポリゴンミラー 3 a で反射され、レンズ 3 b 及びミラー 3 c を介して、感光ドラム 1 の面上に投影される。

【0081】

プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム 1 を矢印方向に回転させ、前露光ランプ 11 で除電した後に、感光ドラム 1 をコロナ帯電器 2 により一様にマイナス帯電させて、分解色ごとに光像 E を照射し、感光ドラム 1 上に静電荷像を形成する。

【0082】

次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム 1 上の静電荷像を現像し、感光ドラム 1 上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器 4 Y、4 C、4 M、4 B は、それぞれの偏心カム 24 Y、24 C、24 M、24 B の動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム 1 に接近して、現像を行う。

【0083】

前記転写装置は、転写ドラム 5 a、転写帯電器 5 b、記録材としての転写材を静電吸着するための吸着帯電器 5 c 及びこれと対向する吸着ローラ 5 g、そして内側帯電器 5 d、外側帯電器 5 e、分離帯電器 5 h、及び転写ドラム 5 a へ回転駆動可能に軸支され、その周面に開口域を有し、この開口域に転写材を担持する転写材担持体である転写シート 5 f を有している。転写シート 5 f にはポリカーボネートフィルムの如き樹脂フィルムが使用される。

【0084】

転写材はカセット 7 a、7 b 又は 7 c から転写シート搬送系を通して転写ドラム 5 a に搬送され、転写シート 5 f 上に担持される。転写シート 5 f 上に担持された転写材は、転写ドラム 5 a の回転に伴い、感光ドラム 1 と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器 5 b の作用により、転写材上に感光ドラム 1 上のトナー画像が転写される。

【0085】

上記の画像形成工程を、イエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C) 及びブラック (B) についてそれぞれ行い、転写シート 5 f 上の転写材上に四色のト

ナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

【0086】

このようにして四色のトナー画像が転写された転写材は、分離爪 8 a、分離押し上げコロ 8 b 及び分離帯電器 5 h の作用により、転写シート 5 f から分離して加熱加圧定着器 9 に送られる。加熱加圧定着器 9 では、加熱加圧定着することによりトナーの混色、発色及び転写材への固定が行われる。

【0087】

加熱加圧定着器 9 には、例えば図 2 に示すように、定着手段である定着ローラ 3 9 と加圧ローラ 4 0 とクリーニング装置 C とを有する。定着ローラ 3 9 は、例えば厚さ 5 mm のアルミ製の芯金 4 1 と、この芯金 4 1 上に厚さ 2 mm に形成される R T V (室温加硫型、J I S - A 硬度 2 0) シリコンゴム層 4 2 と、この外側に厚さ 5 0 μ m のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 層 4 3 とを有している。

【0088】

一方、加圧手段である加圧ローラ 4 0 は、例えば、厚さ 5 mm のアルミの芯金 4 4 と、この芯金状に 2 mm に形成される R T V シリコンゴム層 4 5 (ゴム硬度 J I S - A 硬度 4 0) と、この外側に形成される厚さ 1 5 0 μ m 厚の P T F E 層とを有している。

【0089】

また、上記定着ローラ 3 9 には発熱手段であるハロゲンヒータ 4 6 が配設され、加圧ローラ 4 0 には同じくハロゲンヒータ 4 7 が芯金内に配設されている。また、定着ローラ 3 9 と加圧ローラ 4 0 は、加圧機構 (図示せず) によって総圧 3 9 0 N (4 0 k g f) で加圧されている。

【0090】

クリーニング装置 C は、不織布ウェブ 5 6 と、不織布ウェブ 5 6 の不織布を定着ローラ 3 9 の表面に押圧する押圧ローラ 5 5 とを有する。

【0091】

図 2 において、定着ローラ、加圧ローラ共にその外径は、直径 6 0 mm であるが、加圧ローラの硬度が相対的に高いため、白紙による排紙テストでは、排紙方

向は、両ローラの中心線を結ぶ線に対しての垂線より加圧ローラ側になる。この排紙方向を加圧ローラ側にすることが、画像面積の大きいコピー画像を定着する場合の前記転写材の定着ローラ巻ききつき防止に極めて重要である。排紙方向を加圧ローラ側にする手段としては、前記した硬度差をつける方法の他にも、加圧ローラの径を定着ローラよりも小さくする方法や、加圧ローラ側の設定温度を定着ローラよりも高くし、定着紙背面、つまり加圧ローラ側の紙面の水分をより多く蒸発させることにより、ごく少量の紙のちぢみを利用する方法等が挙げられる。

【0092】

加熱加圧定着器 9 に送られた転写材は、加熱ローラ 3 9 と加圧ローラ 4 0 とが形成する定着ニップ部を通過する際に、加熱ローラ 3 9 及び加圧ローラ 4 0 によって両面から加熱され、トナーが転写材に融着する。加熱加圧定着器 9 によるトナーの定着は、定着ローラ 3 9 及び加圧ローラ 4 0 に当接されたサーミスタ 4 8 a 及び 4 8 b により定着ローラ 3 9 及び加圧ローラ 4 0 の温度を検知し、この検知温度に基づき制御装置 4 9 a 及び 4 9 b によりハロゲンヒータ 4 6 及び 4 7 をそれぞれ制御し、定着ローラ 3 9 の温度及び加圧ローラ 4 0 の温度が共に一定の温度（例えば、 $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ）に保つように制御することにより行われる。本発明では、例えば定着ローラの表面温度が 150 乃至 200°C の温度条件で加熱加圧定着することが好ましい。

【0093】

また、加熱加圧定着器 9 での定着動作速度は、本体のプロセススピード（例えば 160 mm/sec ）より遅いスピード（例えば 90 mm/sec ）で行われることが好ましい。これは、トナーが二層から四層積層された未定着画像を熔融混色させる場合、十分な加熱量をトナーに与えなければならず、現像速度より遅い速度で定着を行うことにより、トナーに対する加熱量を多くする必要があるためである。

【0094】

なおクリーニング装置 C は、不織布ウェブ 5 6 を押圧ローラ 5 5 にて定着ローラ 3 9 に押し当てて、定着ローラ 3 9 をクリーニングしている。不織布ウェブ 5

6は巻き取り装置（図示せず）により適宜巻き取られる。このような構成により、定着ローラ39との当接部におけるトナー等の堆積が防止される。

【0095】

加熱加圧定着器9を通過し、フルカラーの定着画像が形成された転写材は、トレイ10に排紙される。上記の画像形成プロセスによって、本発明のトナーを少なくとも含むカラートナー画像が転写材に定着されることによって、転写材にカラー画像が形成される。

【0096】

なお、本発明の画像形成方法の一実施の形態として、図1を参照しながら、一つの像担持体に四色の現像器が設置されている画像形成装置による画像形成方法を説明したが、本発明の画像形成方法は、このような画像形成装置による方法に限定されない。例えば本発明の画像形成方法は、四色の現像器がそれぞれ異なる像担持体に設置され、像担持体上に形成されたトナー画像が順次転写材上へ転写されるタンデム方式の画像形成装置による画像形成方法であっても良い。

【0097】

また、本発明の画像形成方法は、像担持体上に形成されたトナー画像を転写材に転写する場合に、像担持体から直接転写材へトナー画像を転写する画像形成装置による画像形成方法であっても良いし、また、前述したように、像担持体上のトナー画像を中間転写体へ転写し、中間転写体からトナー画像を転写材へ転写する画像形成装置による画像形成方法であっても良い。さらに前記中間転写体は、形態については特に限定されず、図1に示すようにドラム状の中間転写体であっても良いし、プーリに支持されるベルトによって形成される無端形状の中間転写体であっても良い。

【0098】

本発明のプロセカートリッジは、像担持体と現像手段とを有する。現像手段には、前述した本発明のトナーが収容される。また、本発明のプロセカートリッジは、構成要素を一体的に有しており、かつ画像形成装置本体に対してこの一体構造物が着脱自在に構成される。本発明のプロセカートリッジは、このような構成を有するものであれば特に限定されず、公知の構成を利用して実現するこ

とが可能である。本発明のプロセカトリッジとしては、例えば、前記タンデム式の画像形成装置において像担持体、現像装置、及び像担持体用のクリーニング手段を有する各色の画像形成ユニットが挙げられる。

【0099】

本発明のトナー及び本発明で使用される結着樹脂の各物性を測定するのに好適な測定方法を以下に説明する。

【0100】

(1) トナー粒子の内部にあるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径の測定

トナー 100mg に THF (テトラヒドロフラン) 5ml を加え、24 時間静置した後、超音波分散器で 1 分間処理することにより、モノアゾ系黄色顔料を THF 中に分散させ、サンプルを調製する。得られたサンプルの粒子径分布を、Microtrac UPA (日機装社製) を用いて測定する。この測定により、トナー粒子に含有されるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径、及び粒子径が 300nm 以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合 (体積%) を求めることができる。

【0101】

(2) THF 不溶分の測定

THF 不溶分を測定しようとする試料を 0.5 乃至 1.0g の範囲で精秤し、円筒ろ紙 (東洋濾紙製、No. 86R、寸法は外形 28mm×高さ 100mm) に入れ、ソックスレー抽出器にかける。抽出溶媒である THF は 200ml 使用する。抽出はオイルバスの温度を 120 乃至 130℃ に制御し、一回の還流に要する時間は 120 乃至 150 秒になるように調整する。抽出時間は 10 時間とする。抽出終了後は円筒濾紙を 50℃ で 10 時間減圧乾燥し、下記式から THF 不溶分を算出する。

【0102】

【数 1】

$$\text{THF 不溶分(質量\%)} = \frac{\{W_1 - (W_2 + W_3)\}}{W_1 - W_3} \times 100$$

【0103】

式中、 W_1 は試料の質量、 W_2 はトナーに含有される樹脂成分中の THF 可溶成

分の質量、 W_3 はトナーに含有される樹脂以外の成分（例えば、顔料、ワックス、外添剤等である）の質量を表す。

【0104】

(3) THF可溶分の分子量測定

40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。またカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせ使用することが好ましく、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H（HXL）、G2000H（HXL）、G3000H（HXL）、G4000H（HXL）、G5000H（HXL）、G6000H（HXL）、G7000H（HXL）、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0105】

THF試料溶液は以下のようにして作製する。

試料をTHF中に入れ数時間放置した後、十分振とうし、THFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上静置する。このときTHF中への浸漬時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2乃至0.5 μ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2 東ソー社製等が利用できる）を通過させ、GPC用のTHF試料溶液とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5乃至5mg/mlとなるように調整する。

【0106】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いは、昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが適当である。

【0107】

(4) トナーのDSC曲線の測定

示差走査熱量計 (DSC測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0108】

測定試料5mgを精秤し、これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、30乃至200℃の温度範囲で昇温速度10℃/分で測定を行う。この昇温過程で、温度60乃至200℃の範囲におけるDSC曲線を測定する。このDSC曲線からワックスの吸熱ピーク温度及びトナーの結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) を知ることができる。

【0109】

(5) トナーの変形量の測定

5～5.5gのトナーを錠剤成型器により81.6kgf/cm² (800N/cm²) の圧力で2分間加圧することで、直径25mm、高さ10～11mmの円柱状試料を成型する。測定装置は、PTFEコートしたSUS製の直径25mm平行プレートを着着したARES (粘弾性測定装置、レオメトリック社製) を使用する。

【0110】

変形量の測定方法は、PTFEコートした平行プレートにトナーの成型試料を設置し、雰囲気温度を120℃に制御し、その状態で5分放置後、試料の高さ (gap) を10.000mmに調整する。Multiple Extension Mode TestのRate Mode Testを選択し、Rate = -0.5mm/sでトナー成型試料を圧縮し、試料の高さ (gap) とNormal Forceの関係を測定する。Normal Forceが500gでの試料の高さ (gap) をG₅₀₀ (mm) とすると、下記式からトナー変形量 (R₅₀₀) を算出できる。

【0111】

【数2】

$$R_{500} = \frac{10.000 - G_{500}}{10.000} \times 100$$

【0112】

【実施例】

本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0113】

[顔料プレスケーキ (1) の作製]

構造式 (2) に示したモノアゾイエロー顔料 100 部に、水 390 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 部を添加し、サンドミルで 24 時間分散処理し、その後ろ過、水洗を繰り返し、顔料分 40% の顔料プレスケーキ (1) を得た。顔料プレスケーキ (1) 中の顔料粒子の体積平均粒径は 96 nm であった。

【0114】

[顔料プレスケーキ (2) の作製]

式 (3) に示したモノアゾイエロー顔料を使用した以外は顔料プレスケーキ (1) と同様にして、顔料分 40% の顔料プレスケーキ (2) を得た。顔料プレスケーキ (2) における顔料粒子の体積平均粒径は 168 nm であった。

【0115】

[顔料プレスケーキ (3) の作製]

サンドミルでの分散時間を 12 時間とした以外は顔料プレスケーキ (1) と同様にして、顔料分 40% の顔料プレスケーキ (3) を得た。顔料プレスケーキ (3) における顔料粒子の体積平均粒径は 208 nm であった。

【0116】

[比較用顔料プレスケーキ (1) の作製]

サンドミルでの分散時間を 36 時間とした以外は顔料プレスケーキ (1) と同様にして、顔料分 40% の比較用顔料プレスケーキ (1) を得た。比較用顔料プレスケーキ (1) における顔料粒子の体積平均粒径は 74 nm であった。

【0117】

[比較用顔料プレスケーキ (2) の作製]

サンドミルでの分散時間を 8 時間とした以外は顔料プレスケーキ (1) と同様

にして、顔料分 40% の比較用顔料プレスケーキ (2) を得た。比較用顔料プレスケーキ (2) における顔料粒子の体積平均粒径は 312 nm であった。

【0118】

[不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-1) の作製]

カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸: 28 モル%、イソフタル酸: 11 モル%、フマル酸: 3 モル%、ドデセニルコハク酸: 12 モル% を用い、アルコールモノマーとしては、式 (4) で表されるビスフェノール A 誘導体 (R: エチレン基、 $x + y = 2.4$): 23 モル% 及び式 (4) で表されるビスフェノール A 誘導体 (R: プロピレン基、 $x + y = 2.4$): 23 モル% を用い、不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-1) (酸価 15 mg KOH/g、水酸基価 28 mg KOH/g、ピーク分子量 9400、ガラス転移温度 61°C) を得た。

【0119】

[ハイブリッド樹脂組成物 (H-1) の作製]

不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-1) 70 質量部及びパラフィンワックス 5 質量部を、還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器にキシレン 200 質量部と共に投入した。窒素を導入しながら 135°C まで加熱した。

【0120】

ビニル系重合体ユニットを形成するスチレン 24 質量部、アクリル酸ブチル 4 質量部、マレイン酸モノブチル 2 質量部及び重合開始剤としてジ-*t*-ブチルパーオキサイド 2 質量部からなるモノマー混合物を上記反応容器に添加して 8 時間ラジカル重合反応を行い、不飽和ポリエステルにビニル系重合体がグラフトしたハイブリッド樹脂 (1)、飽和ポリエステル及びビニル系重合体の溶液混合物を得た。

【0121】

減圧下、キシレンを留去することにより、上記ハイブリッド樹脂 (1)、ハイブリッド樹脂 (1) のポリエステルユニットの水酸基と、ビニル系重合体ユニットのアクリル酸ブチル及びマレイン酸モノブチルからブタノールが脱離することにより生成したカルボン酸或いは酸無水物とがエステル結合することにより生成

したハイブリッド樹脂(2)、飽和ポリエステルとビニル系重合体とが上記ハイブリッド樹脂(2)と同様にエステル結合して生成したハイブリッド樹脂(3)、及びパラフィンワックスを主成分とする樹脂組成物を得た。この樹脂組成物は分子量8200にメインピークを有し、 M_w/M_n は3であり、ガラス転移温度60℃、酸価は21mg KOH/gであり、約2質量%のTHF不溶分を有していた。これを本発明のハイブリッド樹脂組成物(H-1)とする。

【0122】

[ハイブリッド樹脂組成物(H-2)の作製]

50質量部の不飽和ポリエステル樹脂組成物(P-1)及びスチレン41質量部、アクリル酸ブチル6質量部、マレイン酸モノブチル3質量部からなるモノマー混合物を使用した以外はハイブリッド樹脂組成物(H-1)と同様にして、ハイブリッド樹脂組成物(H-2)を得た。この樹脂組成物は分子量11000にメインピークを有し、 M_w/M_n は16であり、ガラス転移温度62℃、酸価は24mg KOH/gであり、約12質量%のTHF不溶分を有していた。

【0123】

[ハイブリッド樹脂組成物(H-3)の作製]

90質量部の不飽和ポリエステル樹脂組成物(P-1)及びスチレン8質量部、アクリル酸ブチル1.3質量部、マレイン酸モノブチル0.7質量部からなるモノマー混合物を使用した以外はハイブリッド樹脂組成物(H-1)と同様にして、ハイブリッド樹脂組成物(H-3)を得た。この樹脂組成物は分子量6200にメインピークを有し、 M_w/M_n は2であり、ガラス転移温度61℃、酸価は16mg KOH/gであり、約3質量%のTHF不溶分を有していた。

【0124】

[不飽和ポリエステル樹脂(P-2)の作製]

カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸:24モル%、イソフタル酸:11モル%、フマル酸:3モル%、無水トリメリット酸:4モル%、ドデセニルコハク酸:10モル%を用い、アルコールモノマーとしては、式(4)で表されるビスフェノールA誘導体(R:エチレン基、 $x+y=2.4$):24モル%及び式(4)で表されるビスフェノールA誘導体(R:プロピレン基、 $x+y=2$ 。

4) : 24 モル%を用い、不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-2) (酸価 13 mg KOH/g、水酸基価 26 mg KOH/g、ピーク分子量 11200、ガラス転移温度 65℃) を得た。

【0125】

[ハイブリッド樹脂組成物 (H-4) の作製]

70 部の不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-2) 及びスチレン 24 質量部、アクリル酸ブチル 4 質量部、マレイン酸モノブチル 2 質量部からなるモノマー混合物を使用した以外はハイブリッド樹脂組成物 (H-1) と同様にして、ハイブリッド樹脂組成物 (H-4) を得た。この樹脂組成物は分子量 11900 にメインピークを有し、 M_w/M_n は 8 であり、ガラス転移温度 61℃、酸価は 18 mg KOH/g であり、約 22 質量%の THF 不溶分を有していた。

【0126】

[不飽和ポリエステル樹脂 (P-3) の作製]

カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸 : 22 モル%、イソフタル酸 : 10 モル%、フマル酸 : 2 モル%、無水トリメリット酸 : 8 モル%、ドデセニルコハク酸 : 10 モル%を用い、アルコールモノマーとしては、式 (4) で表されるビスフェノール A 誘導体 (R : エチレン基、 $x+y=2.4$) : 24 モル%及び式 (4) で表されるビスフェノール A 誘導体 (R : プロピレン基、 $x+y=2.4$) : 24 モル%を用い、不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-3) (酸価 11 mg KOH/g、水酸基価 30 mg KOH/g、ピーク分子量 12900、ガラス転移温度 64℃) を得た。

【0127】

[ハイブリッド樹脂組成物 (H-5) の作製]

70 部の不飽和ポリエステル樹脂組成物 (P-3) 及びスチレン 24 質量部、アクリル酸ブチル 4 質量部、マレイン酸モノブチル 2 質量部からなるモノマー混合物を使用した以外はハイブリッド樹脂組成物 (H-1) と同様にして、ハイブリッド樹脂組成物 (H-5) を得た。この樹脂組成物は分子量 12600 にメインピークを有し、 M_w/M_n は 16 であり、ガラス転移温度 63℃、酸価は 24 mg KOH/g であり、約 38 質量%の THF 不溶分を有していた。

【0128】

[不飽和ポリエステル樹脂 (P-4) の作製]

カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸：30モル%、フマル酸：4モル%、無水トリメリット酸：8モル%、ドデセニルコハク酸：2モル%を用い、アルコールモノマーとしては、式(2)で表されるビスフェノールA誘導体(R：エチレン基、 $x+y=2.4$)：28モル%及び式(4)で表されるビスフェノールA誘導体(R：プロピレン基、 $x+y=2.4$)：28モル%を用い、不飽和ポリエステル樹脂組成物(P-4)を得た。この樹脂は分子量5200にメインピークを有し、 M_w/M_n は4であり、ガラス転移温度58℃、酸価は15mg KOH/gであり、約3質量%のTHF不溶分を有していた。

【0129】

[比較用ハイブリッド樹脂組成物 (R-1) の作製]

8質量部の不飽和ポリエステル樹脂組成物(P-3)及びスチレン73質量部、アクリル酸ブチル14質量部、マレイン酸モノブチル5質量部からなるモノマー混合物を使用した以外はハイブリッド樹脂組成物(H-1)と同様にして、比較用ハイブリッド樹脂組成物(R-1)を得た。この樹脂組成物は分子量14700にメインピークを有し、 M_w/M_n は87であり、ガラス転移温度60℃、酸価は25mg KOH/gであり、約29質量%のTHF不溶分を有していた。

【0130】

[比較用不飽和ポリエステル樹脂 (R-2) の作製]

カルボン酸モノマーとしては、テレフタル酸：32モル%、イソフタル酸：5モル%、フマル酸：5モル%、ドデセニルコハク酸：2モル%を用い、アルコールモノマーとしては、式(2)で表されるビスフェノールA誘導体(R：エチレン基、 $x+y=2.4$)：28モル%及び式(4)で表されるビスフェノールA誘導体(R：プロピレン基、 $x+y=2.4$)：28モル%を用い、比較用不飽和ポリエステル樹脂(R-2)を得た。この樹脂は分子量4700にメインピークを有し、 M_w/M_n は2であり、ガラス転移温度54℃、酸価は16mg KOH/gであり、約1質量%のTHF不溶分を有していた。

【0131】

[樹脂粒子分散液 (1) の作製]

イオン交換水 500 g にノニオン性界面活性剤 7 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 11 g を溶解させた溶液に、スチレン 270 g、n-ブチルアクリレート 30 g、アクリル酸 5 g、ドデカンチオール 22 g、四臭化炭素 3 g を加え、混合しながら乳化させた。これに過酸化アンモニウム 3 g をイオン交換水に溶解した溶液 50 g を加えた。これらの材料を含むフラスコ内を窒素置換し、70℃に加熱し5時間乳化重合した。その後反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液 (1) を得た。この樹脂は分子量 13600 にメインピークを有し、 M_w/M_n は 3 であり、ガラス転移温度 61℃、酸価は 11 mg KOH/g であり、約 1% の THF 不溶分を有していた。

【0132】

[着色剤分散液 (1) の作製]

構造式 (2) に示したモノアゾイエロー顔料 50 g にイオン交換水 240 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 g を添加し、サンドミルで 24 時間分散処理することで、着色剤分散液 (1) を得た。着色剤分散液 (1) 中の顔料粒子の体積平均粒径は 125 nm であった。

【0133】

[離型剤粒子分散液 (1) の作製]

パラフィンワックス 60 g にイオン交換水 300 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 g を添加し、ホモジナイザーで分散処理することで中心粒子径 173 nm の離型剤粒子分散液 (1) を得た。

【0134】

[実施例 1]

・顔料プレスケーキ (1)

100 質量部

(顔料分 40 部)

・ハイブリッド樹脂組成物 (H-1)

60 質量部

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、樹脂のガラス転移温度以下にてプレ混合を 5 分間行う。その後、混合しながら 100℃まで昇温する。樹脂層から分離した水分を除去しながら、さらに 120℃まで昇温して約 30 分間加熱溶

融混練を行い、顔料を樹脂中に移行させた。混練物を冷却して取り出した後、さらに三本ロールにて加熱混練し、顔料を分散させた。これを冷却、乾燥させ、粉碎して、顔料分を40%含有する顔料組成物(1)を得た。

【0135】

- ・顔料組成物(1) 18.5質量部
- ・ハイブリッド樹脂組成物(H-1) 100質量部
- ・ジ-tertブチルサリチル酸アルミニウム化合物 1質量部

上記原料混合物をヘンシェルミキサーにより十分予備混合し、その後、二軸式押し出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して、体積平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ のトナー樹脂粒子を得た。

【0136】

上記の分級工程で分級されたトナー樹脂粒子100質量部に、 $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で処理した疎水性酸化チタン(BET: $110\text{m}^2/\text{g}$)1.0質量部を合わせてイエロートナー(1)とした。このイエロートナー(1)のTHF不溶分を測定したところ、結着樹脂100質量部に対して16質量%含有していた。また、THF可溶分の分子量を測定したところ、分子量8400にメインピークを有し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量の比、 Mw/Mn は4であった。

【0137】

上記イエロートナー(1)中の顔料分散粒径を測定したところ、体積基準で141nmであった。また、粒子径が300nm以上である顔料の割合は、全顔料基準で7体積%であった。

【0138】

上記イエロートナー(1)の120℃における変形量R500をARES(粘弾性測定装置、レオメトリック社製)にて測定したところ、76%という良好な値であった。

【0139】

イエロートナー 1 と、シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子（平均粒径 $50\ \mu\text{m}$ ）とを、トナー濃度が 8 質量% になるように混合し、二成分系イエロー現像剤 1 とした。

【0140】

このイエロー現像剤 1 を用い、カラー複写機 CLC-1000（キヤノン製）にて、坪量 $80\ \text{g}/\text{cm}^2$ のキヤノン CLC カラーコピー用紙及び OHP 用トランスペアレンシーシート（CG3700：3M 社製）に未定着画像を作成した。得られた未定着画像を用い、カラー複写機 CLC-1100（キヤノン製）の定着ユニットを取り外しオイルレス構成に改造した定着器にて、定着温度、速度を変えて定着試験を行い、画像を得た。このときの画像面積比率は 25% であり、単位面積当たりのトナー載り量は $0.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ に設定した。

【0141】

（紙上での着色力評価）

カラーコピー用紙上に得られた画像について、GretagMacbeth 社製 Spectroscan を用い、 $\text{CIE } L^*$ 、 C^* を測定した。色再現範囲 E を下記式で定義し、以下の基準によって 3 段階で評価した。評価結果を表 3 に示す。

○： $E > 130$

△： $110 < E \leq 130$

×： $E \leq 110$

【0142】

【数 3】

色再現範囲： $E = [(L^*)^2 + (C^*)^2]^{1/2}$

【0143】

（OHP 投影画像評価）

OHP 用トランスペアレンシーシートに画像を形成し、形成された画像を OHP によって白色壁面に投影し、投影した画像の色彩を目視により評価した。評価は、下記の基準で行った。評価結果を表 3 に示す。

○：投影画像の色彩が紙上画像の色彩と同じか、実用上問題のない程度のずれで

ある。

△：投影画像の色彩が紙上画像の色彩と少し異なる。

×：投影画像の色彩が紙上画像の色彩と大きく異なる。

【0144】

（耐光性評価）

カラーコピー用紙上に得られた画像の耐光性を J I S K 7 1 0 2 に準じて確認した。光源にはカーボンアークランプを使用し、一定時間光照射後の色相変化を評価した。光照射前後の画像より ΔE 値を求め、下記の基準で評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

○：200 時間試験でほとんど変化なし。

△：100 時間試験でほとんど変化なし。

×：100 時間試験で退色。

【0145】

〔実施例 2 ～ 5〕

ハイブリッド樹脂組成物（H-1）のかわりに、ハイブリッド樹脂組成物（H-2）～（H-5）を使用した以外は実施例 1 と同様にして、イエロートナー（2）～（5）を得た。イエロートナー（2）～（5）を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0146】

〔実施例 6〕

ハイブリッド樹脂組成物（H-1）のかわりに、不飽和ポリエステル樹脂（P-4）を使用した以外は実施例 1 と同様にして、イエロートナー（6）を得た。イエロートナー（6）を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0147】

〔比較例 1〕

ハイブリッド樹脂組成物（H-1）のかわりに、比較用ハイブリッド樹脂組成物（R-1）を使用した以外は実施例 1 と同様にして、比較用イエロートナー（1）を得た。比較用イエロートナー（1）を実施例 1 と同様にして評価した結果

を表 2 及び 3 に示す。

【0148】

[比較例 2]

ハイブリッド樹脂組成物 (H-1) のかわりに、比較用不飽和ポリエステル樹脂 (R-2) を使用した以外は実施例 1 と同様にして、比較用イエロートナー (2) を得た。比較用イエロートナー (2) を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0149】

[実施例 7]

顔料プレスケーキ (1) のかわりに、顔料プレスケーキ (2) を使用した以外は実施例 1 と同様にしてイエロートナー (7) を得た。イエロートナー (7) を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0150】

[実施例 8]

ハイブリッド樹脂 (H-1) のかわりにハイブリッド樹脂組成物 (H-2) を、顔料プレスケーキ (1) のかわりに顔料プレスケーキ (2) を使用した以外は実施例 1 と同様にしてイエロートナー (8) を得た。イエロートナー (8) を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0151】

[比較例 3]

顔料プレスケーキ (1) のかわりに、比較用顔料プレスケーキ (1) を使用した以外は実施例 1 と同様にして比較用イエロートナー (3) を得た。比較用イエロートナー (3) を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0152】

[比較例 4]

顔料プレスケーキ (1) のかわりに、比較用顔料プレスケーキ (2) を使用した以外は実施例 1 と同様にして比較用イエロートナー (4) を得た。比較用イエロートナー (4) を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0153】

[比較例 5]

・樹脂粒子分散液 (1)	140 g
・着色剤粒子分散液 (1)	40 g
・離型剤粒子分散液 (1)	40 g
・カチオン性界面活性剤	1.5 g

上記の原材料をフラスコ中で攪拌しながら 60℃ で 2 時間保持した後、樹脂粒子分散液 (1) 60 g を添加し、さらに 1 時間保持することで、体積平均粒径 5.5 μm のトナー樹脂粒子を得た。この粒子を顕微鏡で観察したところ、着色剤の一部は凝集物として存在しているのを確認した。

【0154】

上記のトナー樹脂粒子 100 質量部に、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で処理した疎水性酸化チタン (BET: $110\text{ m}^2/\text{g}$) 1.0 質量部を合わせて、比較用イエロートナー (5) とした。比較用イエロートナー (5) を実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 及び 3 に示す。

【0155】

【表 2】

表 2

	トナー中の顔料の 体積平均粒子径 (nm)	粒子径が 300nm 以上 である顔料の割合 (体積%)	120℃での トナー変形量 (%)	THF 不溶分率 (%)	THF 可溶分の ピーク分子量	THF 可溶分の Mw/Mn
実施例 1	141	7	76	16	8400	4
実施例 2	121	3	71	22	10600	7
実施例 3	181	17	82	3	5400	3
実施例 4	133	4	68	34	10300	27
実施例 5	108	2	66	23	11800	15
実施例 6	201	13	79	3	6200	2
比較例 1	106	1	55	63	16000	36
比較例 2	231	18	94	1	4600	3
実施例 6	134	4	73	23	8600	5
実施例 7	107	0.4	70	29	9700	16
比較例 3	92	0	67	31	9100	13
比較例 4	351	23	78	29	7900	8
比較例 5	124	3	57	37	13700	41

【0156】

【表 3】

表 3

	紙上の 着色力	OHP投影 画像評価	耐光性
実施例1	○	○	○
実施例2	○	△	○
実施例3	○	△	○
実施例4	○	△	○
実施例5	△	○	△
実施例6	○	△	○
比較例1	△	×	△
比較例2	○	×	○
実施例7	○	○	○
実施例8	△	○	△
比較例3	×	○	×
比較例4	○	×	○
比較例5	○	×	△

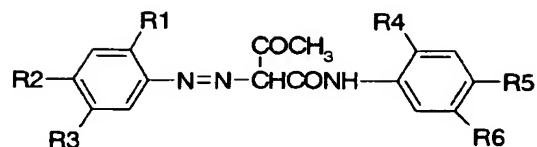
【0 1 5 7】

【発明の効果】

本発明のトナーは、結着樹脂、ワックス及び下記一般式（1）で示されるモノアゾ系黄色顔料を少なくとも含有する静電荷像現像用のイエロートナーにおいて、トナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径が100nmを超え、また粒子径が300nm以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で0.1乃至20体積%であり、温度120℃における変形量が65%乃至85%であることから、着色力が良好であり、かつOHP（オーバーヘッドプロジェクター）の投影画像の透明性が優れ、また耐光性に優れ、かつ色再現範囲が広いトナーを提供することができる。また本発明のトナーを用いることにより、着色力が良好であり、かつOHP（オーバーヘッドプロジェクター）の投影画像の透明性が優れ、また耐光性に優れ、かつ色再現範囲が広い画像を形成する画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することができる。

【0 1 5 8】

【化 9】



(1)

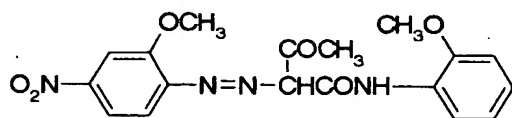
(式中、R 1、R 2 及び R 3 は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基、メトキシ基及びアニリノスルフォニル基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示し、R 4、R 5 及び R 6 は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基及びメトキシ基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示す。)

【0159】

本発明では、下記構造式 (2) 又は下記構造式 (3) で示されるモノアゾ系黄色顔料のいずれかを含有すると、着色力が良好であり、かつ OHP (オーバーヘッドプロジェクター) の投影画像の透明性が優れ、また耐光性に優れ、かつ色再現範囲が広いトナーを提供する上でより一層効果的である。

【0160】

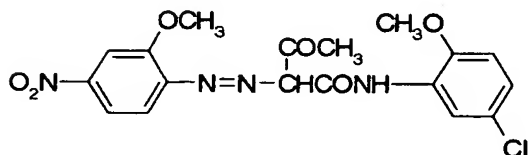
【化 10】



(2)

【0161】

【化 11】



(3)

【0162】

本発明では、結着樹脂としてポリエステルを全樹脂成分基準で 10 質量% 以上含有すると、着色力が良好であり、かつ OHP (オーバーヘッドプロジェクター) の投影画像の透明性が優れ、また耐光性に優れ、かつ色再現範囲が広いトナーを提供する上でより効果的であり、結着樹脂としてポリエステルを結着樹脂全量

に対して 50 質量%乃至 95 質量%含有するとより一層効果的であり、結着樹脂としてポリエステルを結着樹脂全量に対して 70 質量%乃至 90 質量%含有するとさらに一層効果的である。

【0163】

本発明では、粒子径が 300 nm 以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で 0.2 ~ 15 体積%であると、トナーの良好な着色力と良好な透明性とを両立させる上でより効果的であり、粒子径が 300 nm 以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合が全顔料基準で 1 ~ 10 体積%であるとより一層効果的である。

【0164】

本発明では、温度 120℃における変形量が 70%乃至 80%であると、トナーの良好な透明性を実現する上でより一層効果的である。

【0165】

本発明では、テトラヒドロフラン不溶分を全樹脂成分基準で 2 乃至 35 質量%含有すると、トナーの良好な定着性と良好な透明性とを両立させる上でより効果的であり、テトラヒドロフラン不溶分を全樹脂成分基準で 5 乃至 25 質量%含有するとより一層効果的であり、テトラヒドロフラン不溶分を全樹脂成分基準で 10 乃至 20 質量%含有するとさらに一層効果的である。

【0166】

本発明では、テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 5000 乃至 12000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 30 以下であると、トナーの良好な透明性を実現する上でより効果的であり、テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 6000 乃至 11000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.5 乃至 10 であるとより一層効果的であり、テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 7000 乃至 10000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 2 乃至 5 であるとさらに一層効

果的である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のトナーを用いる画像形成装置の一例を示す概略的断面図である。

【図 2】

本発明に用いられる加熱加圧定着手段の一例を示す概略的説明図である。

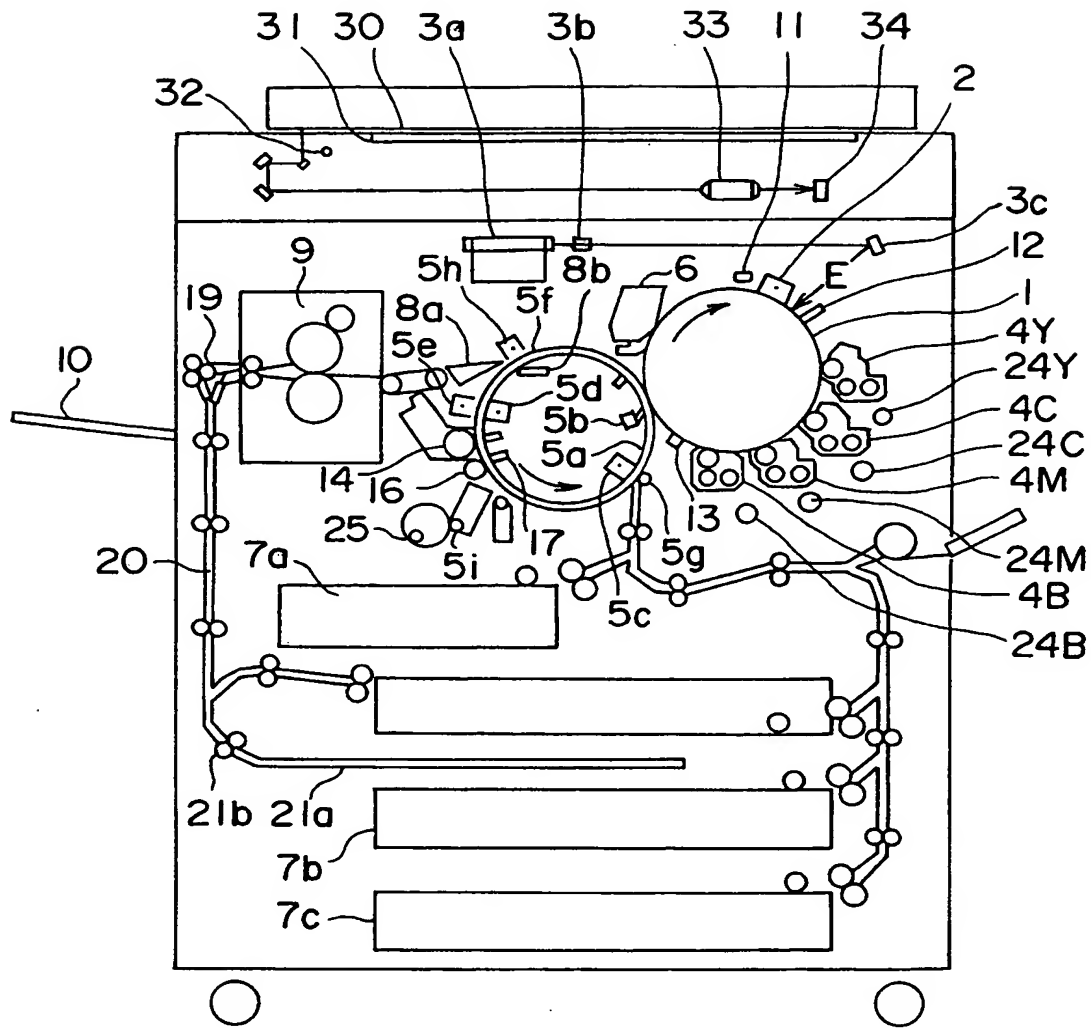
【符号の説明】

- 1 感光ドラム（像担持体）
- 2 コロナ帯電器
- 3 a ポリゴンミラー
- 3 b レンズ
- 3 c ミラー
- 4 Y、4 C、4 M、4 B 現像器（現像手段）
- 5 a 転写ドラム
- 5 b 転写帯電器
- 5 c 吸着帯電器
- 5 d 内側帯電器
- 5 e 外側帯電器
- 5 f 転写シート
- 5 g 吸着ローラ
- 5 h 分離帯電器
- 6 クリーニング器
- 7 a、7 b、7 c カセット
- 8 a 分離爪
- 8 b 分離押し上げコロ
- 9 加熱加圧定着器
- 1 1 前露光ランプ
- 1 2 電位センサ
- 1 3 ドラム上光量検知手段

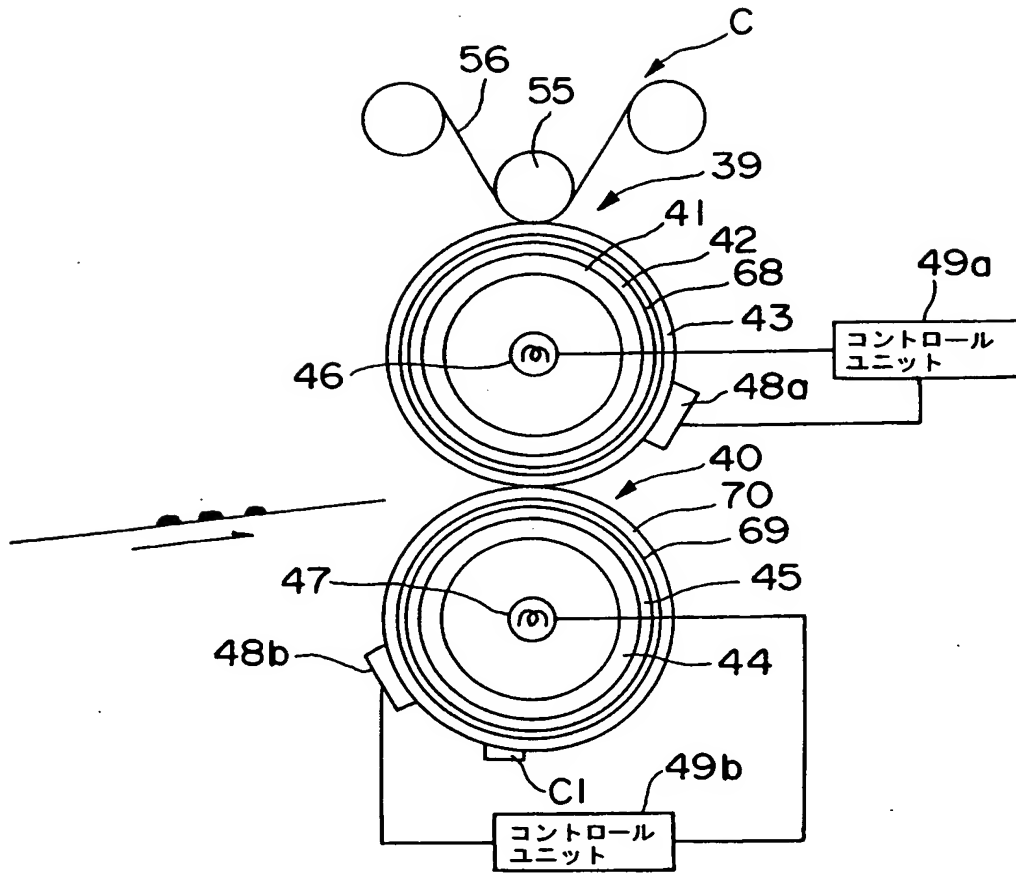
2 4 Y、2 4 C、2 4 M、2 4 B 偏心カム
3 0 原稿
3 1 原稿台ガラス
3 2 露光ランプ
3 3 レンズ
3 4 フルカラーセンサ
3 9 定着ローラ
4 0 加圧ローラ
4 1、4 4 芯金
4 2、4 5 R T Vシリコーンゴム層
4 3 ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 層
4 6、4 7 ハロゲンヒータ
4 8 a、4 8 b サーミスタ
4 9 a、4 9 b 制御装置
5 6 不織布ウェブ
5 5 押圧ローラ
C クリーニング装置
E 光像

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



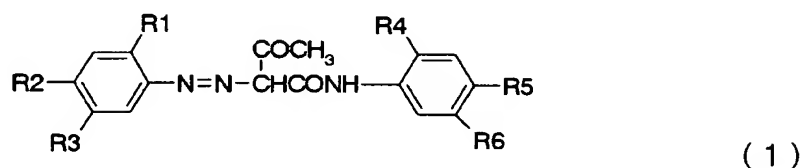
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 OHPでの透明性が良好であり、着色力及び耐光性が良好であり、かつ色再現範囲が広いイエロートナー、このイエロートナーを用いる画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、ワックス及び下記一般式(1)で示されるモノアゾ系黄色顔料を含有し、トナーに含有される上記顔料の体積平均粒子径が100nmを超え、粒子径が300nm以上の上記顔料の割合が全顔料基準で0.1～20体積%であり、温度120℃における変形量が65～85%であるトナーを用いる。

【化1】



(式中、R1、R2及びR3は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基、メトキシ基及びアニリノスルフォニル基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示し、R4、R5及びR6は各々塩素原子、ニトロ基、メチル基及びメトキシ基からなる群から選ばれる置換基又は水素原子を示す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 7 4 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 . 0 0 0 0 1 0 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社